



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Larbi Tébessi-Tébessa-

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والبيئة
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Option : Physique de la matière condensée

Thème:

Etude de premier principe de la structure
électronique de CaS

Présenté par:

- ❖ Louafi Ahd
- ❖ Louafi Mahnia

Devant le jury:

SERDOUK Fadila	MCB	Université Larbi Tébessi	Présidente
CHAOUCHE Yassine	MCB	Université Larbi Tébessi	Rapporteur
El-Hassasna Amira	MAA	Université Larbi Tébessi	Examinatrice

Date de soutenance : 24/06/2019



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa –Tébessa

الجامعة
FSES/NV

Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

كلية العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignés

Nom, prénom:

Ahd Louafi & Mahnia Louafi

N° de carte d'étudiant:

(1) 14/34021906 (2) 13/34019740

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité:

physique de la matière condensée

Intitulé du mémoire:

« Etude de premier principe de la structure électronique de CaS »

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.



21 جويلية 2019

امضاء السيد زياتي الهادي
مختار م. م. م.

Fait à Tébessa, le:

Signature des étudiants (es):

(1):

Walji

(2):

[Signature]

تسعة في 21/07/2019

الطالبان:

- الوافي عهد
- الوافي مهنية.

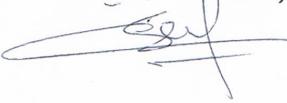
الموضوع: تعهد بتصحيح أخطاء المذكرة

أشهد وأقر إلى لجنة المناقشة أنه تم تصحيح الأخطاء
الملاحظة من طرفكم لمذكرة تخرج ماستير في فيزياء
المادة المكثفة بعنوان:

Etude de premier principe de la structure
électronique de "CaS"

ولكم غائق التقدير والاحترام.

الاستاذ المتحن
الحسانية أميرة


الاستاذ الرشي
سردول ذهاب


الاستاذ المؤطر
د. بنشابة ياسين


Remerciement

Avant tout, nous remercions **Allah** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr docteur Yassine Chaouche**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Il nous est aussi très agréable de remercier **Serdouk Fadila** Maitre des conférences "B" à l'université de Tébessa, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre mémoire.

J'aimerais remercier **Mme El-Hassasna Amira** Maitre-Assistant "A" à l'université de Tébessa qui a accepté de faire partie de ce comité et d'examiner notre travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académique et professionnelles.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenus de près ou de loin principalement.

AHD et Mahnia

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

À mon père et ma mère

À mes frères: Akram, Idriss, Rafik et Raouf

À mon petit frère: Bahloul Moataz Bellah

À mes sœurs: Saoussane, Sabrine et Basma

À mes amis : Mahnia, Amina, Iman, Wafa, Karima et Khalthom

Mes professeurs de l'université de Tébessa

AHD

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue toute au long de ce projet : mon mari **AHMED CHORFI** et bien sûr à mes frères **AYMEN** et **ISHAK**, et mes sœurs, **RAHMA**, **LOUBNA**, **LAYLA** et **AYA**, la fille de ma petite sœur **Ghofrane**.

Sans oublier :

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé : **SAMIR**, **SHAKER**.

Aux personnes qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et frères de cœur, toi **WAFI** et **TAYEB** et **IMANE**, **Kalthoum.Lamia**.

A mon binôme **AHD** et toute la famille **LOUAFI** et ma deuxième famille est une famille **CHORFI**.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Mahnia

ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركب كبريتات الكالسيوم (CaS) في الطور B1 وذلك باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا بكمون كلي (FP_LAPW) في اطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) المدمجة في برنامج (Wein2K) وذلك لحساب كمون التبادل و الارتباط (E_{cx}) باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA).

قمنا بتحديد الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة (a) ($a = 5.7327 \text{ \AA}$) و معامل الانضغاطية (B_0) ($B_0 = 58.3145 \text{ GPa}$) ومشتقه (B_0') النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية و التجريبية المتوفرة. ومن خلال تحديد بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية (PDOS) استطعنا معرفة طبيعة المركب حيث ان المركب الثنائي يحتوي على مجال ممنوع غير مباشرة ($\Gamma-X$) $E_g = 2.39 \text{ eV}$ حيث توافقت النتائج المحصل عليها مع النتائج النظرية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de composée sulfure de calcium (CaS) dans la phase B1 en utilisant La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (FP_LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code (Wein2K) pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation (E_{CX}) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nous avons déterminé les propriétés structurales telles que la constante de réseau (a) ($a = 5.7327 \text{ \AA}$) et le module de compression (B_0) ($B_0 = 58.3145 \text{ GPa}$) et sa dérivés (B'_0). Les résultats obtenus concordent avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. En déterminant la structure des bandes d'énergie et les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), nous avons pu déterminer la nature du composé puisque le composé binaire contient un gap indirect (Γ -X) ($E_g = 2,39 \text{ eV}$) les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques.

Abstract

In this work, we studied the structural and electronic properties of calcium sulphide compound (CaS) in the B1 phase using the linearly increased plane wave method with a full potential (FP_LAPW) based on functional theory of the density (DFT) implemented in the code (Wein2K) to calculate the exchange and correlation energy (E_{CX}) using the generalized gradient approximation (GGA).

We have determined the structural properties such as the lattice constant (a) ($a = 5.7327 \text{ \AA}$) and the compression modulus (B_0) ($B_0 = 58.3145 \text{ GPa}$) and its derivatives B'_0 . The results obtained are consistent with the theoretical and experimental results available. By determining the structure of the energy bands and the total (DOS) and partial (PDOS) states densities, we were able to determine the nature of the compound since the binary compound contains an indirect gap (Γ -X) ($E_g = 2, 39 \text{ eV}$) the results obtained are in good agreement with the theoretical results.

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure.I.1	Cycle des calculs SCF pour la résolution de l'équation de Kohen-Sham.	12
Figure.II.1	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	14
Figure.II.2	Pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.	20
Figure.III.1	Structure cristalline du chlorure du sodium NaCl (B1).	26
Figure.III.2	Structure cristalline du chlorure du Césium CsCl (B2).	27
Figure.III.3	Structure cristalline de zinc blende ZnS (B3).	27
Figure.III.4	Structure cristalline wurtzite (B4).	28
Figure.III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CaS pour la phase B1.	31
Figure.III.6	Structure des bandes de «CaS».	32
Figure.III.7	La densité d'états partielle de l'atome « Ca ».	34
Figure.III.8	La densité d'états partielle de l'atome « S ».	34
Figure.III.9	La densité d'états totale de composée « CaS ».	35

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableaux.III.1	Le paramètre du réseau et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée pour le composé CaS dans la phase B1.	31
Tableaux.III.2	Les valeurs des énergies de gap du CaS dans la phase B1.	33

Liste des symboles

H	L'Hamiltonien du système.
φ	La fonction d'onde du système.
E	L'énergie totale du système.
\hbar	Constante de Plank.
\vec{r}_i	Le vecteur de position des électrons.
m_e	La masse d'électron.
M_α	La masse de noyau.
\vec{R}_α	Le vecteur de position des noyaux.
Ω_i	l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen.
ψ_e	La fonction d'onde électronique.
V_{ext}	Le potentiel externe.
φ_Z	La fonction d'onde des ions.
H_i	L'hamiltonien de chaque électron.
E_i	L'énergie de chaque électron.
$\rho(r)$	La densité électronique.
V_{ext}	Potentiel externe unique.
$F[\rho]$	La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn
E_{KH}	L'énergie de Kohn-Sham.
V_H	Le potentiel de Hartree
E_{XC}	L'énergie d'échange et corrélation.
E_{xc}^{LDA}	L'énergie d'échange et corrélation, LDA du system.
E_{xc}^{GGA}	L'énergie d'échange et corrélation, GGA du system.
\mathcal{E}_{xc}	La densité d'énergie d'échange et corrélation.
Ω	Le volume de la cellule élémentaire
$V(r)$	Potentiel Muffin-Tin(MT).
R_{MT}	Le rayon de la sphère (MT).
C_G, A_{lm}	Coefficients de développement
E_l	L'énergie de linéarisation
$Y_{l,m}$	L'Harmoniques sphériques.
$R_{n,l}$	La partie radiale de la fonction d'onde.
k	Le vecteur d'onde.

r_c	Rayon de coupure.
Ψ_{PS}	Pseudofonction.
V_{PS}	Pseudopotentiel.
$V_{ion,local}^{ps}$	Le potentiel local.
$V_{nonlocal,l}^{ps}$	Le potentiel non local pour la composante de moment angulaire l.
\hat{P}_l	Projette la l ^{ère} composante de moment angulaire.
ℓ	Moment orbital
$n^{ps}(\mathbf{r})$	Pseudodensité électronique.
erf	L'erreur fonction
Z_{ion}	La charge ionique du cœur atomique
Γ	La fonction gamma
E_0	L'énergie totale au volume d'équilibre.
a	Le paramètre du réseau.
B_0	Le module de compressibilité.
B'_0	La dérivée de le module de compressibilité.
E_g	L'énergie de Gap
E_F	Niveau de Fermi

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT	
I. Notions théoriques.	3
I.1. L'équation de Schrödinger.	3
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.	5
I.1.2. L'approximation des électrons libres (Hartree).	5
I.1.3. L'approximation de Hartree-Fock.	6
I.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).	8
I.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.	8
I.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.	8
I.3. Les équations de Kohn et Sham.	9
I.4. Le terme d'échange-corrélation.	10
I.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA).	10
I.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).	11
Chapitre II : Méthodes de calcul.	
II.1. Le Potentiel empirique.	13
II.2. La méthode des ondes planes (PW).	13
II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW).	13
II.4. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).	15
II.5. La méthode des ondes planes orthogonale (OPW).	16
II.6. Développement en orbitales locale.	16
II.7. La méthode des ondes planes augmentées linière local orbital (LAPW) + LO.	17
II.8. La méthode des ondes planes augmentées local orbital (APW) + LO.	17
II.9. La méthode des orbitales Muffin-tin (LMTO).	18
II.10. Les Pseudopotentiel.	19

II .10.1. Définition de pseudopotentiel.	19
II .10.2. Les types de pseudopotentiel.	21
II .10.2.1. Les pseudopotentiels à norme conservée.	21
II .10.2.1.1. Pseudopotentiel de Troullier Marttin (TM).	23
II .10.2.1.2. Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter (HGH).	24
Chapitre III : Les résultats obtenus.	
III.1. Les structures cristallines.	26
III.1.1. Structure cristalline NaCl (B1).	26
III.1.2. Structure cristalline CsCl (B2).	26
III.1.3. Structure cristalline ZnS (B3).	27
III.1.4. Structure cristalline Wurtzite (B4).	28
III.2. La configuration électronique de Ca et S.	28
III.3. Détails de calculs.	28
III.4. Le code WIEN2K.	29
III.5. Les propriétés structurales.	30
III.6. Les propriétés électronique.	32
III.6.1. Structure de bandes d'énergie.	32
III.6.2. Densité des états électroniques DOS et PDOS.	33
Conclusion	36
Références	37

Introduction

La science des matériaux est l'un des secteurs d'activité le plus concerné par cet engouement puisqu'elle est le plus souvent à l'origine des matières premières nécessaires au développement de nouvelles applications technologiques et ce, dans divers domaines (électronique, optique, catalyse...).

Ces dernières années, ont émergé plusieurs méthodes pour déterminer la structure et les propriétés microscopiques des matériaux. Ces méthodes appartiennent à trois groupes distincts : les méthodes de calcul ab-initio où les méthodes de premier principe de la mécanique quantique, les méthodes empiriques et les méthodes semi-empiriques [1].

Les méthodes ab-initio ou les méthodes de premier principe sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes et des matériaux.

Depuis 1990, des méthodes de calculs basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique ont été largement appliquées à l'étude des matériaux et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine de leurs propriétés. En effet, il est possible de caractériser strictement les propriétés de nombreux solides en appliquant ces méthodes. Même si l'étude pratique des systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique raccordable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont souvent appelées calculs ab-initio [2].

Notre travail est consacré à étudier les différentes propriétés physiques de composé binaire CaS, ce composé a fait l'attention de plusieurs chercheurs due aux applications dans les domaines de la technologie et l'industrie ; la catalyse, la microélectronique (dans les dispositifs sensibles aux infrarouges) et la luminescence. Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce type de matériaux étudié, Shirley Ekbundit et al [3] ont étudié les équations d'état et la stabilité de phase de MgS et CaS par des calculs théoriques non empiriques en utilisant trois modèles différents de gaz d'électrons. Pietro Cortona et al [4] ont déterminé les propriétés structurales de CaS, CaSe et CaTe pour les phases B1 (NaCl) et B2 (CsCl) par la méthode ab-initio. Z.J. Chen et al [5] ont étudié systématiquement les propriétés structurales et électroniques des cristaux de CaS par le premier principe, A. Shaukat et al [6] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des quatre phases possibles de CaS ; B1, B2, B3 et B4, par l'approximation de densité locale standard (LDA) et l'approximation GGA (PBE), Yun-Dong Guo et al [7] ont étudié par les calculs des premiers principes les structures cristallines, de la transition de phase et les propriétés élastiques du sulfure de calcium (CaS) des phases B1 – B2, les calculs ont été effectués avec la méthode de pseudopotentiels dans le

cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. M. Bayrakci et al [8] ont étudié les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques (température de Debye et température de fusion) et dynamiques réseau (courbes de dispersion des phonons, capacité thermique et entropie) de CaX via les calculs ab- initio. Anita Singh et al [9] ont calculé les propriétés structurales des alliages $\text{CaS}_{1-x}\text{Se}_x$ en cristal mixte sous pression en utilisant le model (TBPM : three body potential model).

Ce mémoire contient trois chapitres plus qu'une introduction et une conclusion générale ; le premier chapitre a été consacré aux notions théoriques de base sur les approximations utilisé pour la théorie de la fonctionnelle de la densité, aussi les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation tels que l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé. Le deuxième chapitre expose les méthodes de calcul sachant que la méthode du pseudopotentiel et la méthode des ondes planes augmentées linéairement qui est la méthode utilisée dans ce travail. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus avec l'interprétation du composé étudié CaS dans la phase B1.

Chapitre I

Notions théoriques

La théorie de la fonctionnelle de la densité

I. Notions théoriques.

I.1. L'équation de Schrödinger :

L'équation de **Schrödinger** [10] a été proposée de façon inductive par **Schrödinger** en (1926), un peu après la Mécanique des Matrices de **Heisenberg** (1925) et s'est développée d'abord dans le but de d'écrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, exemple) [11].

Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de **N** électrons de coordonnées \vec{r}_i , de masse m_e et charge e , et **M** noyaux de coordonnées \vec{R}_α , de nombre atomique Z_n et de masse M_α , le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). L'équation de **Schrödinger** s'écrit d'onde comme suit (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du **Dirac**).

$$H\varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (I-1)$$

L'indépendance du hamiltonien avec le temps qui nous amènons à résoudre une équation stationnaire et la fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_\alpha) \phi(t) \quad (I-2)$$

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (I-3)$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase :

$$\phi(t) = e^{iEt/\hbar} \quad (I-4)$$

Le passage d'une approche classique à une approche quantique amène à définir un hamiltonien pour un système moléculaire à **M** noyaux et **N** électrons comme suit :

$$H = T_e + T_n + V_e + V_n + V_{en} \quad (I-5)$$

T_e : est l'énergie cinétique des électrons

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux

V_e : est l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons

V_n : est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{en} : est l'énergie potentielle d'interaction (électrons –noyaux)

Où :

$$T_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (I-6)$$

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (I-7)$$

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{i,j} \quad (I-8)$$

$$V_n = \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (I-9)$$

$$V_{en} = \sum_{i,\alpha} \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i,\alpha} U_{i,\alpha} \quad (I-10)$$

Soit:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \sum_{i,\alpha} \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (I-11)$$

• $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}$

• i Désigne le nombre imaginaire pur fondamental.

• $V(\vec{r})$ L'énergie potentielle de la particule au point r .

• $\vec{\nabla}$ Le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$.

• m La masse de la particule [12].

I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born-Oppenheimer** [13], Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons [14], La configuration électronique peut être ainsi considérée comme complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les ions durant leurs déplacements. Alors, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons et M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique (T_e et V_{en}) et bioélectronique (V_e) [15].

$$H = T_e + V_e + V_{en} \quad (I-12)$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,\alpha} \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (I-13)$$

La fonction $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ d'onde peut alors s'écrire :

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \varphi_z(\vec{R}_\alpha) \quad (I-14)$$

Ou :

$\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ Est la fonction d'onde électronique et $\varphi_z(\vec{R}_\alpha)$ celle des ions. [16]

$$\int \psi_e^*(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) d\tau = 1 \quad (I-15)$$

I.1.2. L'approximation des électrons libres (Hartree) :

L'approximation de **Hartree** [17] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée ψ .

$$\psi(\text{approchée}) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \psi_3(x_3) \dots \psi_N(x_N) = \prod_i^N \psi_i(x_i) \quad (I-16)$$

Le principe repose sur le fait que l'interaction de chaque électron avec tous les autres est remplacée par l'interaction de cet électron avec un champ moyen créé par la totalité des

électrons [18], c'est la méthode du champ auto-cohérent. Cette méthode décrit les fonctions d'ondes polyélectroniques sous forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques afin de permettre de les calculer. Les effets d'échange-corrélation sont négligés et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

I.1.3. L'approximation de Hartree-Fock :

Les écoles **Hartree** [17] et **Fock** [19], même si elles conduisent formellement à des équations similaires à celle de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité, reposent sur une vision différente. Dans **Hartree-Fock**, l'élément central est la fonction d'onde monoélectronique. L'approximation de **Born-Oppenheimer** montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de **Schrödinger** [20].

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-17)$$

$$H_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{i,j} + \sum_{i,\alpha} U_{i,\alpha} \quad (I-18)$$

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (I-17) devient :

$$[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i,\alpha}] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-19)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ($U_{ij} = 0$), on peut décomposer, dans ces conditions l'équation (I-17) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, **Hartree** a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres. Ainsi [21,22].

L'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_i^N H_i \quad (I-20)$$

L'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$E_e = \sum_i^N E_i \quad (I-21)$$

La forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I-22)$$

$$H_1\psi_1 = E_1\psi_1 \quad \text{et} \quad H_2\psi_2 = E_2\psi_2 \dots \dots H_i\psi_i = E_i\psi_i \quad (I-23)$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde n'a pas été respecté par la méthode de **Hartree**. En effet, il est impossible que deux électrons soient simultanément dans le même état quantique [23].

$$\psi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (I-24)$$

La fonction d'onde (I-16) est incompatible avec le principe de **Pauli** qui stipule que le signe de ψ doit changer si l'on permute deux de ses arguments. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de **Slater** construit à partir des **N** spin orbitales.

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (I-25)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (I-26)$$

$\Omega_i(r_i)$: Représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et représente $V(r_i)$ l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal [21,22].

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left| \psi_j(r_j) \right|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \partial\tau_j \quad (I-27)$$

$$V(r_i) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I-28)$$

En remplaçant $\Omega_i(r_i)$ par son expression, la relation H_i devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta\psi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left| \psi_j(\vec{r}_i) \right|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \partial\tau_j \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I-29)$$

I.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité. **DFT** pour "Density Functional Theory», fut introduite au milieu des années soixante par **Hohenberg et Kohn [24]** est améliorée en 1965 par **Kohn et Sham [25]**. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas [26]**, et **Fermi [27]**. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de **Schrödinger** par une fonctionnelle particulière explicite de la densité.

$$E = E[\rho] \quad (I-30)$$

La DFT est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du coulomb due aux interactions électronique entre toutes les particules chargées du système, et l'interaction avec le potentiel extérieur.

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{ext}(r) \quad (I-31)$$

Le potentiel V_{ext} est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique. L'énergie totale donc est une fonctionnelle unique de la densité électronique :

$$E = E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I-32)$$

La DFT repose sur les deux théorèmes de **Hohenberg et Kohn [18]**.

I.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème : Il existe une correspondance univoque entre le potentiel extérieur des seuls noyaux $V_{ext}(\mathbf{r})$ et la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamentale du gaz d'électrons soumis à $V_{ext}(\mathbf{r})$.

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (I-33)$$

I.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le second théorème : il existe une fonctionnelle unique $F(\mathbf{r})$, telle que pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$.

$$E = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (I-34)$$

$\mathbf{F}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui tient compte de tous les effets inter électroniques. Elle est indépendante du potentiel externe.

La valeur minimale de la fonctionnelle: E a lieu quand $\rho(\mathbf{r})$ est égale à la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamentale du système d'électrons en interaction, dont cette valeur minimale est l'énergie de l'état fondamental du système. On peut dire que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 \langle E[\rho] \Rightarrow E_0 = \min E \quad (I-35)$$

Cette densité était exactement celle de l'état fondamental à une particule :

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (I-36)$$

I.3. Les équations de Kohn et Sham :

Pour décrire la fonctionnelle précédente, **Kohn** et **Sham** [25] ont montré que, pour tout système de N électrons en interaction, il existe un système de N électrons non interagissant soumis chacun à un potentiel extérieur effectif mais générant la même densité.

Les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** cités précédemment ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de la densité électronique ρ ni comment déterminer cette dernière (ρ) sans déterminer la fonction d'onde. Pour résoudre ce problème **Kohn** et **Sham** (1955) ont élaboré une méthode pratique pour déterminer E_0 à partir de ρ_0 [28].

A partir de ce système fictif et des deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn**, nous pouvons écrire la fonctionnelle de l'énergie de **Kohn-Sham**.

$$E_{KH}[\rho] = E_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (I-37)$$

$$E_{HK} = T[\rho] + \frac{1}{2} \int V_H(r) \rho(r) dr + E_{XC}[\rho] \quad (I-38)$$

$T[\rho]$: L'énergie cinétique du système.

$-V_H$: Le potentiel de Hartree qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons.

$-E_{xc}[\rho]$: La fonctionnelle d'échange et corrélation qui prend en compte les termes manquant dans les deux expressions précédentes.

I.4. Le terme d'échange-corrélation :

Dans le cas général, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est la suivante:

$$E[\rho] = E_c[\rho] + E_x[\rho] \quad (I-39)$$

Le premier terme correspond à l'énergie de corrélation qui exprime les interactions électroniques de spins différents Le second est l'énergie d'échange qui exprime les interactions électroniques de même spin.

Les interactions entre les électrons ont été incluses dans le potentiel d'échange et de corrélation qu'il nous faut désormais définir. Cependant ce terme ne peut pas être calculé exactement sauf dans des rares cas simples et doit être approximé. Plusieurs approximations sont alors possibles, et nous présentons ici les deux fonctionnelles utilisées principalement durant cette étude: l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**).

I.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

La première, proposée dès 1965 par **Kohn et Sham [28]** est L'approximation de la densité locale (**LDA [29]** Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées.

L'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la **LDA [30-32]**, ont montré que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés des métaux, des composés de métaux de transition, des moléculaires. Dans cette théorie totale des électrons est considérée comme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (**LDA**) [33,34] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de **Hartree-Fock**.

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) \mathcal{E}_{xc}[\rho(r)] \quad (I-40)$$

Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la **LDA**, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (**LSDA**) [35].

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (I-41)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (I-42)$$

$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité. De plus, $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (I-43)$$

I.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Gradient Generalized Approximation) ajoute une partie dépendante du gradient de la densité et le terme d'échange-corrélation avec cette correction s'écrit [36].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho, \Delta\rho] \quad (I-44)$$

Il semble important de signaler que, la GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (longueurs, angles, énergies de liaisons etc.).

Cependant, la qualité des résultats obtenus par les approches LDA et GGA est similaire dans les semi-conducteurs. Les calculs de LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de mailles des métaux de transition des séries 3d et 5d [37].

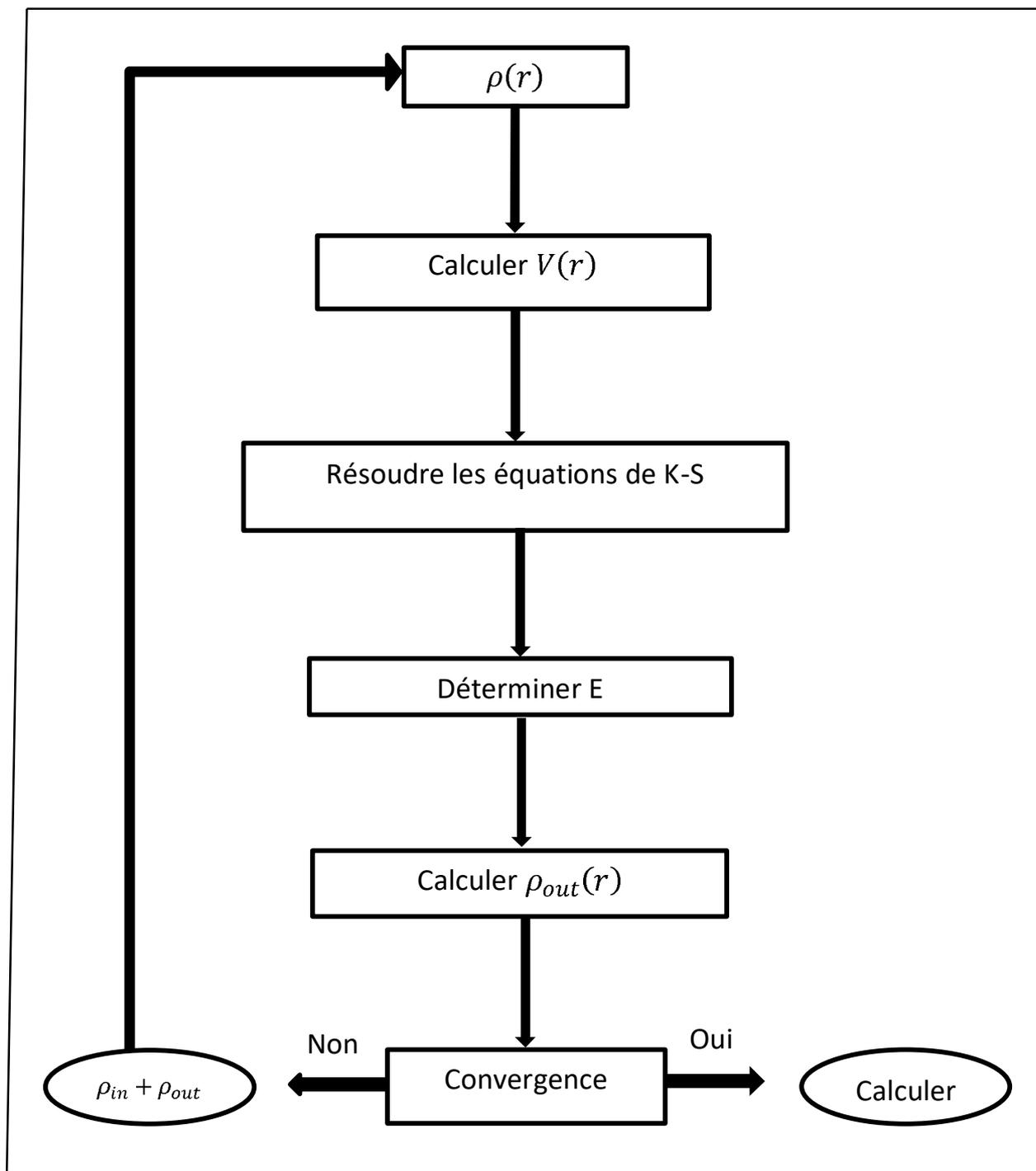


Figure.I.1. Cycle des calculs SCF pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham.

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1. Le potentiel empirique :

Les premières simulations à l'échelle atomique ont eu recours à des potentiels empiriques. Les tout premiers étaient des potentiels de paires, ajustés sur les interactions entre deux atomes. Comme dans un métal les liaisons atomiques ne sont pas additives [38].

II.2. La méthode des ondes planes (PW) :

La théorie de Bloch montre que l'on peut développer la fonction d'onde sur la base d'une onde plane Mais pas très efficace dans la description des électrons du cœur dans un tel développement, En effet ; pour d'écrire fortement les orbitales locales nécessite un très grand nombre d'ondes planes.

Par Exemple: Les composantes de Fourier doivent être calculées jusqu'à la valeur $q \approx \frac{2\pi}{\delta}$ pour décrire l'extension thermique Qui correspondent au solide à propose $\frac{4}{3\pi q^3 \Omega}$ des ondes planes, ou est la taille de la première région du Brillouin Où Ω est le volume de la première zone de Brillouin. Une estimation pour l'orbitale 1s du carbone dans le diamant conduit à environ 250 000 ondes planes.

De plus, vous devriez être capable de suivre les oscillations rapides des états de valence dans la région du cœur oscillations, permettent, d'assurer l'orthogonalité avec les états de cœur requise du principe d'exclusion de **Pauli**.

Enfin, la résolution est basée directement sur tous les états de la fonction d'onde qui ne sont pas envisageable numériquement.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [39] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW, Augmented Plane Waves) [40,41] dans son article [40-43]. Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.

- une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

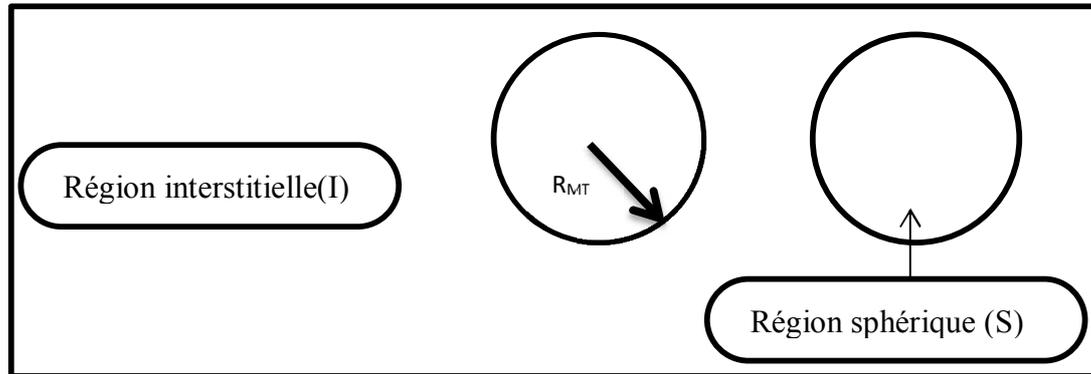


Figure.II.1. Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r < r_{MT} \\ 0 & r > r_{MT} \end{cases} \quad (II-1)$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère **MT** et des ondes planes dans la région interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \Phi^{(1)} = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} & r > r_{MT} \\ \Phi^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (II-2)$$

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

R_α : est le rayon de la sphère MT.

$C_{\vec{G}}$: Coefficients de développement en ondes planes.

A_{lm} : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II-3)$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de la condition de continuité de la fonction d'onde $\Phi(r)$ à la limite des sphères MT.

Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [39] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2u_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2u_2}{dr^2} \quad (II-4)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$. Ces modifications ont donné naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [44] propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW, la modification des fonctions de base. En 1957 **Anderson** [39] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères.

LAPW développée par **Andersen** [39], fondamentalement, est une amélioration des ondes planes augmentées (APW) élaborée par **Slater** [42,43] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de **Loucks** [40]). Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » MT, en développant le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (II-5)$$

II.5. La méthode des ondes planes orthogonale (OPW) :

La méthode des ondes planes orthogonales (OPW ; Orthogonalized Planes Waves) a été introduite par **Convers Herring** dans les années 1940 [45], cette méthode permet de mieux comprendre la nature de la structure de bande de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium et le germanium et fut la première à expliquer de manière théorique que le silicium est un matériau à gap indirect [46].

D'une manière concrète, la méthode des ondes planes orthogonales (**OPW**) est une approche générale qui vise à construire des fonctions de base pour la description des états électronique de valence. Ces fonctions sont définies de la manière suivante :

$$\Phi_q^{OPW} = \frac{1}{\Omega} [e^{ikr} - \sum_j \langle u_j | q \rangle u_j(r)] \quad (II-6)$$

Les fonctions u_j sont arbitraires mais nécessitent d'être localisées autour des noyaux. De la définition précédente, il s'ensuit que les fonctions d'ondes planes sont bien orthogonales à toutes les fonctions u_j .

C'est-à-dire que pour tout u_j :

$$\langle u_j | \chi_q^{OPW} \rangle = 0 \quad (II-7)$$

Si les fonctions u_j sont correctement choisies, l'expression **(II.2)** peut alors être vue comme étant la somme de deux contributions ; une partie lisse, c'est-à-dire ne comportant pas de nœuds, et une partie localisée [46].

II.6. Développement en orbitales locale :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [39]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [47,48] et les métaux de transition [49,50]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [51].

II.7. La méthode des ondes planes augmentées linère local orbital (LAPW) + LO:

Le développement de la méthode **LAPW** en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh [52]** a donné ces orbitales, notées «**LO** » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II-8)$$

Où les coefficients **C_{lm}** sont de la même nature que les coefficients **A_{lm}** et **B_{lm}** définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un **l** et un **m** donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode (LAPW) est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode (LAPW) dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [53].

II.8. La méthode des ondes planes augmentées local orbital APW+LO :

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes **APW** et **LAPW+LO** acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordströmet Singh [54] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode **APW** et ceux de la méthode **LAPW+LO**. Cette méthode est appelée « **APW+lo** » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode **LAPW+LO**) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode **APW**. Elle consiste à utiliser une base **APW** standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs

propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « **APW+lo** » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (II-9)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{l,m}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (II-10)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [55].

II.9. La méthode des orbitales Muffin-Tin (LMTO) :

Cette méthode a été développée par **Anderson** en 1975 [39], elle est basée sur l'approximation **Muffin-tin**, le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur de la sphère **MT** et les fonctions ont été basées sur des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée, et pour la région interstitielle le potentiel est constant et les fonctions de base sont des solutions de l'équation de Laplace.

$$\nabla^2 \tilde{\chi}_{l,m} = 0 \quad (II-11)$$

Où $\tilde{\chi}_{l,m}$ est représentée par les harmoniques sphériques :

$$\tilde{\chi}_{l,m} = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \quad (II-12)$$

La fonction $\tilde{\chi}_{l,m}$ est utilisée dans la région sphérique de rayons $r < R_{\alpha}$ et $\tilde{\chi}_{l,m}$ est égale à limite des sphères, donc $\tilde{\chi}_{l,m}$ s'écrit sous la forme :

$$\tilde{\chi}_{l,m}(\vec{r}) = \tilde{\chi}_{l,m}(\vec{r}) + [\chi(\vec{r}) - \tilde{\chi}_{l,m}(\vec{r})]\theta(\vec{r}) \quad (II-13)$$

Avec :

$$\theta(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & r < r_b \\ 0 & r > r_b \end{cases} \quad (II-14)$$

La densité de charge électronique est donnée par [56]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \sum_{lm,l'm'} A_{l'm'}^* A_{lm} [\tilde{\chi}_{l'm'}^* \tilde{\chi}_{l'm'} + (\chi_{l'm'}^* \chi_{lm} - \tilde{\chi}_{lm}^* \tilde{\chi}_{lm}) \theta(\vec{r})] \quad (II-15)$$

II.10. Les pseudopotentiels :

II.10.1. Définition de pseudopotentiel :

La méthode de Pseudo-Potentiel fût introduite par **Fermi** en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [57,58]. Et l'idée du pseudopotentiel a été développée par **Phillips** et **Kleinman** à la fin des années 1950 [59], et par **Heine** et **Cohen** 1970 [60] et **Yin** et **Cohen** 1982 [61]. Dans l'année suivante, **Hellman** proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à **Phillips** et **Kleinman** en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (**O.P.W**). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

On cherche à étudier le système {noyau + électrons} Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {Ions + électrons de valence} les électrons de cœur, chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques. Et donc à calculer $\{V_{ext}(r)\}$ le potentiel coulombien créé par les noyaux nus.

$$E_{ext}[\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (II-16)$$

Ω : Le volume de la cellule

Cette idée consiste à remplacer le vrai potentiel ionique provenant des noyaux et des électrons de cœur V_{n-e} par un potentiel effectif peu profond (l'effet d'électrons de cœur est, remplacé par un pseudopotentiel effectif) V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'ondes (Ψ^{ps} ou Ψ_{pseudo}) en lieu et place des vraies fonctions d'ondes Ψ et ayant les

mêmes états propres dans l'équation de **Schrödinger** atomique. Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses [62].

$$\text{Pour } \|r\| > r_c \begin{cases} \Psi_{Ps}(r) = \Psi(r) \\ V_{Ps}(r) = V(r) \end{cases} \quad (II-17)$$

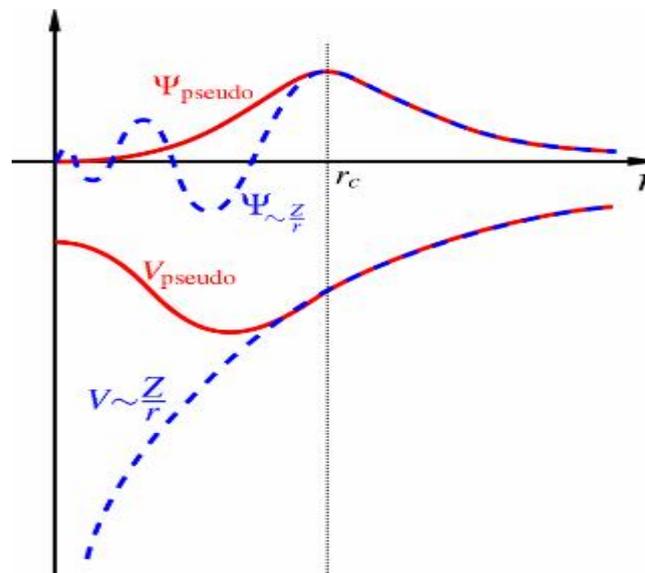


Figure.II.2. Pseudopotentiel et d'une pseudofonction par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacte.

L'égalité $\Psi_{pseudo} = \psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère.

Il existe quatre grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par **Haman** et al. [63].
- Les pseudopotentiels ultra-lisses introduits par **Vanderbilt** et al. [64].
- Les pseudopotentiels "dual-space Gaussian" introduit par **Goedecker** et al. [65,66].
- Les pseudopotentiels projetés PAW, qui ne conservent pas la norme [67].

II .10.2. Les types de pseudopotentiel :

II .10.2.1. PseudoPotentiel à Norme Conservée :

Un pseudopotentiel à norme conservée [68]. Cette famille correspond à des pseudopotentiels dits à norme conservée (le pseudo fonction d'onde correspondante est normalisé). Ces pseudopotentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par **Hamann, Schluter** et **Chiang** (H-S-C) [69] et systématisée par **Bachelet** et al. [70].

On se place d'emblée dans un formalisme sans spin. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m). La fonction d'onde s'écrit:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (II-18)$$

Où :

$R_{n,l}$: La partie radiale.

$Y_{l,m}$: Les harmoniques sphériques.

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1. Egalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée:

$$\epsilon_{n,l}^{PS} = \epsilon_{n,l}^{AE} \quad (II-19)$$

2. Les fonctions d'onde réelles et pseudo sont égales au-delà du rayon de coupure choisi r_c :

$$R_{n,l}^{PS}(r) = R_{n,l}^{AE}(r) \quad \text{pour } r > r_c \quad (II-20)$$

3. La pseudofonction d'onde ne possède pas de nœuds.
4. Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme).

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (II-21)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{ps}$ se détermine par inversion de l'équation de **Schrödinger** radiale :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \epsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)] \quad (II-22)$$

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (II-23)$$

Chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région de cœur. On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant de r seulement) et en une partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps} + \sum_l V_{nonlocal,l}^{ps}(r) \hat{P}_l \quad (II-24)$$

Où :

$V_{ion,local}^{ps}$: est le potentiel local.

$V_{nonlocal,l}^{ps}$: est le potentiel non local pour la composante de moment angulaire l .

\hat{P}_l : projette la $l^{\text{ième}}$ composante de moment angulaire.

En général, on prend comme potentiel local un des $V_{ion,l}^{ps}(r)$. Ce pseudopotentiel ionique est le pseudopotentiel qui doit remplacer $V_{ext}(r)$ dans les équations de **Kohn et Sham** [71].

Cette évolution a été motivée en vue des buts suivants :

1. Décrire les pseudo-fonctions d'ondes par un nombre fini d'ondes planes avec lesquelles une bonne convergence est obtenue.
2. Augmenter leur transférabilité ; qui signifie d'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitudes.
3. Reproduire avec la pseudodensité de la charge (la densité de charge construite en utilisant les pseudofonctions d'onde) la densité de charge de valence aussi exactement que possible [72].

II .10.2.1.1. PseudoPotential de Troullier Marttin (TM).

N. Trouleir et **J. L. Martins** [73] ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à norme conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure r_c avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds.

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital l , ont la forme suivante dans la région du cœur [73]:

$$R_l^{ps}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{si } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c \end{cases} \quad (II-25)$$

Où :

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (II-26)$$

Les coefficients C_n du polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des conditions suivantes :

La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur:

$$\int_{r < r_c} (R_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_l(r))^2 dr \quad (II-27)$$

1. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quarts premières dérivées au point r_c :

$$\frac{d^n R_l^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(R)}{dr^n} \quad n = 0, \dots, 4 \quad (II-28)$$

- Continuité de la fonction d'onde:

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} = R_l(r) \quad (II-29)$$

$$p(r_c) = \ln\left(\frac{R_l(r)}{r^{l+1}}\right) \quad (II-30)$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde:

$$\frac{dR_l^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{ps}(r) + p'(r) R_l^{ps}(r) \quad (II-31)$$

$$\Rightarrow p'(r_c) = \frac{1}{R_l^{ps}(r)} \frac{dR_l(r)}{dr} - \frac{l+1}{r} \quad (II-32)$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, qui revient à écrire:

$$\frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} = l(l+1)r^{l-1}e^{p(r)} + 2(l+1)r^l e^{p(r)} p'(r) + r^{l+1} e^{p(r)} [p'(r)]^2 + r^{l+1} e^{p(r)} p''(r) \quad (II-33)$$

$$\Rightarrow p''(r) = 2 \left(\frac{1}{2r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) - \frac{2(l+1)}{r} p'(r) - [p'(r)]^2 \quad (II-34)$$

$$\Rightarrow p''(r) = 2(V(r) - \mathcal{E}) - \frac{2(l+1)}{r} p'(r) - [p'(r)]^2 \quad (II-35)$$

$$\text{ou} \begin{cases} V(r) = \frac{1}{2r^{l+1} e^{p(r)}} \frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} = \frac{1}{2R_l^{ps}(r)} \frac{d^2 R_l^{ps}(r)}{dr^2} = \frac{1}{2\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \psi_l^{ps}(r)}{dr^2} \\ \mathcal{E} = \frac{l(l+1)}{2r^2} \end{cases} \quad (II-36)$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivée de $p(r)$. Par une dérivation directe de l'expression de $p(r)$:

$$\Rightarrow p'''(r) = 2V'(r) + 2 \frac{l+1}{r^2} p'(r) + \frac{2l^2+l+1}{r^2} - 2p'(r)p''(r) - 2 \frac{(l+1)}{r} p''(r) \quad (II-37)$$

$$\Rightarrow p''''(r) = 2V''(r) - 4 \frac{l+1}{r^2} p'(r) - 2 \frac{l+1}{r} p''(r) - 2[p''(r)]^2 - 2p'(r)p'''(r) \quad (II-38)$$

2. La condition $V'''(0) = 0$ qui se transforme à la condition

$$C_2^2 + C_4(2l+5) = 0 \quad (II-39)$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudofonctions

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \mathcal{E}_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \quad (II-40)$$

Finalement, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital ℓ est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \quad (II-41)$$

$n^{ps}(r)$: désigne une pseudodensité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes [74].

II.9.2.1.2. PseudoPotential de Hartwigzen Geodecker Hutter (HGH).

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par [75]:

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left[\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}} \right] + \exp \left[-\left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] \times \left[C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right] \quad (II-42)$$

erf : est l'erreur fonction

Z_{ion} : est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudopotentiel est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) P_i^l(r) h_{i,j}^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (II-43)$$

$Y_{l,m}$: Les harmoniques sphériques

l : Le moments angulaire

$P_i^l(r)$: Les projecteurs sont gaussiens de la forme :

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(1+\frac{(4i-1)}{2}\right)}} \quad (II-41)$$

Γ : Représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudoatome.

Une caractéristique spéciale de leur pseudopotentiel est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers [74].

Chapitre III

Les résultats obtenus

III.1. Les structures cristallines :

Les matériaux étudiés dans notre travail à la structures (phases) : B1(NaCl).

III.1.1. Structure cristalline NaCl (B1) :

Le chlorure de Sodium NaCl appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (#225). La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions côtés de la maille.

- ✓ Les coordonnées des atomes de Na sont $(0, 0, 0)$.
- ✓ Les coordonnées des atomes de Cl sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Le réseau est cubique à face centrées avec les ions chlorure aux sommets de la maille et les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure et une géométrie octaédrique local. Le paramètre de maille, c'est-à-dire la distance entre les deux ions chlorures est noté a . le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$. Maille élémentaire de volume $V = \frac{a^3}{4}$ [76].

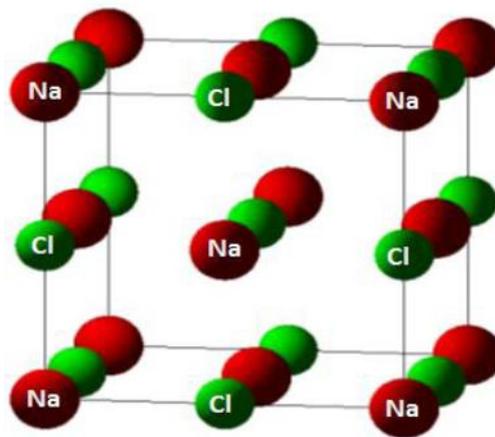


Figure.III.1. Structure cristalline du chlorure du sodium NaCl (B1).

III.1.2. Structure cristalline CsCl (B2) :

Le chlorure de césium cristallise dans un système cubique centré qui contient les atomes Ca au sommet et un atome Cl au centre de ce cube de paramètre de maille $a = 205$ pm. La coordinnence du césium est de 8 est celle de l'ion chlorure est de 8 CsCl est un structure de coordinnence cubique 8-8. Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ (# 221) [76].

- ✓ Les coordonnées des atomes de Cs sont (0, 0,0).
- ✓ Les coordonnées des atomes de Cl sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

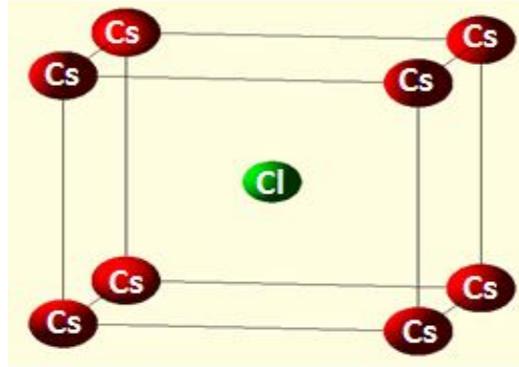


Figure.III.2. Structure cristalline du chlorure du Césium CsCl (B2).

III.1.3. Structure cristalline ZnS (B3) :

La structure Zinc Blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de s sur l'autre. La maille conventionnelle est cubique. Le groupe d'espace $F\bar{4}m$ (# 216) le volume de la cellule unitaire

$$V = \frac{a^3}{4} [77].$$

- ✓ Les coordonnées des atomes de Zn son (0, 0,0).
- ✓ Les coordonnées des atomes de S son $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

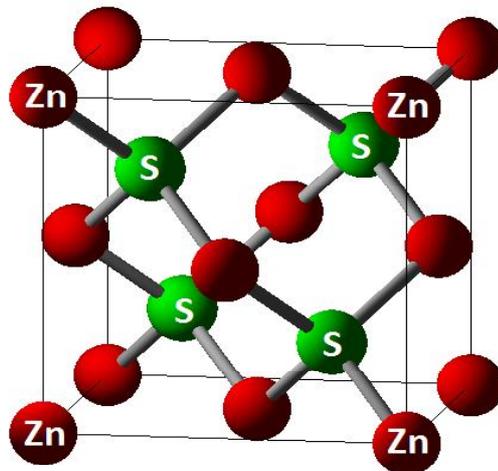


Figure.III.3. Structure cristalline zinc blende ZnS (B3).

III.1.4. Structure cristalline Wurtzite (B4) :

Le groupe spatial de la wurtzite est P6₃mc [75]. Il possède quatre atomes dans la cellule unitaire en position : (0,0, 0) et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ pour les anions et $(0, 0, \frac{5}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$ pour les cations .coordonnées définies dans une base hexagonale.

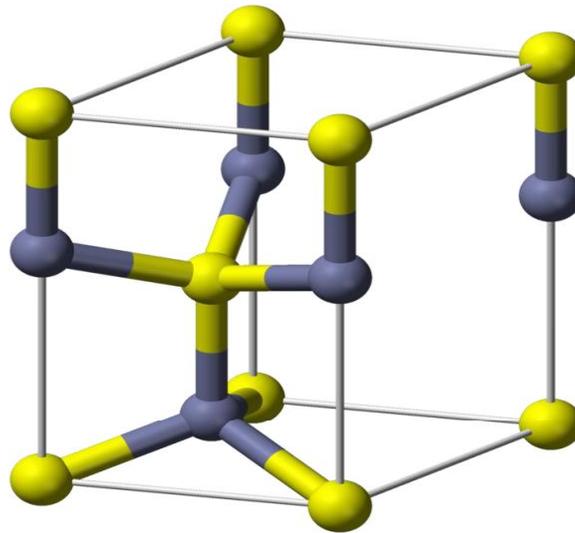
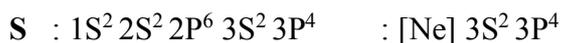


Figure III.4. Structure cristalline Wurtzite (B4).

III.2.La configuration électroniques de Ca et S :



III.3. Détails de calculs :

Ce travail présente les calculs des différentes propriétés physiques ; structurales et électroniques du composé CaS. Les calculs se fait en utilisant le code Wien2k [78], qui est basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéaire FP-LAPW [39] dans la cadre de la DFT, le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA (GGA - Perdew, Burke et Ernzerhof [34]). Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- la première est constituée de sphères de tel façon, il n y a pas de chevauchement et qui est centrée sur chaque atome de rayon R_{MT} .

- la deuxième est la région interstitielle.

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères **Muffin-Tin** avec un rayon de coupure R_{MT} et en série de Fourier dans la région interstitielle avec la valeur de produit $K_{max} * R_{MT} = 7$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, est la K_{max} norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les valeurs des rayons ont été fixées à $R_{MT}(S) = 2,5$ a.u., $R_{MT}(Ca) = 2,5$ a.u. On a trouvé que la variation de l'énergie est presque négligeable lorsque $NKpt \geq 220$, (La méthode de **monkhorst et pack [79]**, dans la zone réduite de Brillouin qui correspond à $(6 \times 6 \times 6)$ dans la zone de Brillouin).

III.4. Le code WIEN2K :

Dans ce travail on va calculer les propriétés structurales et électroniques du CaS avec le programme **WIEN2K** développé par **Blaaha** et ses collaborateurs depuis 1990 à l'institut de Chimie des matériaux de Vienne, basé sur la méthode (FP-LAPW). On donne dans ce qui suit une petite aperçue sur la structure du logiciel.

Ce programme est composé de plusieurs sous programmes indépendants.

Au début, on commence par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline, symétrie, etc...) passant par le calcul auto-cohérent (SCF calculations), et procédant aux calculs des caractéristiques électroniques et optiques du système en question (densité d'états, structure de bande etc...).

1. Initialisation : générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie... etc.

- **NN**: donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART**: génère les densités atomiques et détermine comment les différentes Orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

- **SYMMETRY**: génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN**: génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART**: génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. **Calcul SCF**: le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- **LAPW0**: génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1**: calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).
- **LAPW2**: calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE**: calcule les états de cœur et les densités.
- **MIXER**: mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. **Calcul des propriétés**: le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

- **OPTIMISE**: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA**: calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

III.5. Les propriétés structurales :

Dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), on a calculé les propriétés structurales de composé binaire CaS. Le calcul auto cohérent se fait dans l'environnement de la valeur expérimentale du composé étudié d'après la littérature. En prenant des valeurs de l'énergie en fonction de volume.

Afin de déterminer les paramètres d'équilibre ; le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée pour notre composé dans la phase B1(NaCl). La figure.III.3.est la courbe obtenue de l'énergie ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de **Murnaghan [30]**.

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left(B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) + E_0 \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre.

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

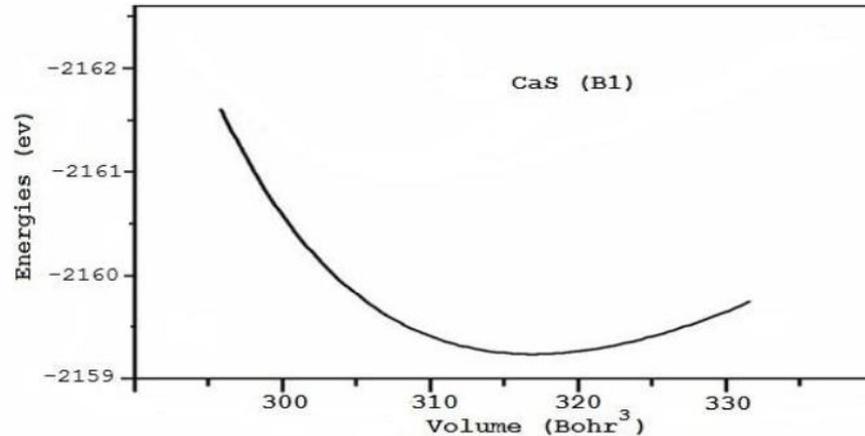


Figure.III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CaS pour la phase B1.

Les résultats numériques sont résumés avec d'autres résultats obtenus par d'autre calcul dans le tableau (III-1).

CaS		a (Å)	B_0 (Gpa)	B'_0 (Gpa)
B1	Notre travail	5.7327	58.5106	3.6508
	Autres travail	5.701 ^[5]	53.79 ^[5]	6.180 ^[5]
		5.72 ^[6]	56.6 ^[6]	4.12 ^[6]
		5.645 ^[81]	62.3 ^[81]	4.15 ^[81]
	5.56 ^[82]	67.4 ^[82]	4.4 ^[82]	
Expérimental	5.689 ^[80]	64.0 ^[80]	4.2 ^[80]	
		5.696 ^[81]	52.67 ± 1.4 ^[80]	4.0 ^[81]

Tableau.III.1 : Le paramètre du réseau et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée pour le composé CaS dans la phase B1.

Les résultats obtenus par cette méthode est en bon accord avec les datas disponibles, on a remarqué que la valeur de paramètre de réseau obtenu par l'approximation GGA est surestimé par rapport à la valeur expérimentale.

III.6. Les propriétés électroniques :

III.6.1. Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées

La figure(III.6) représente la structure des bandes électronique par l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour le composé binaire CaS.

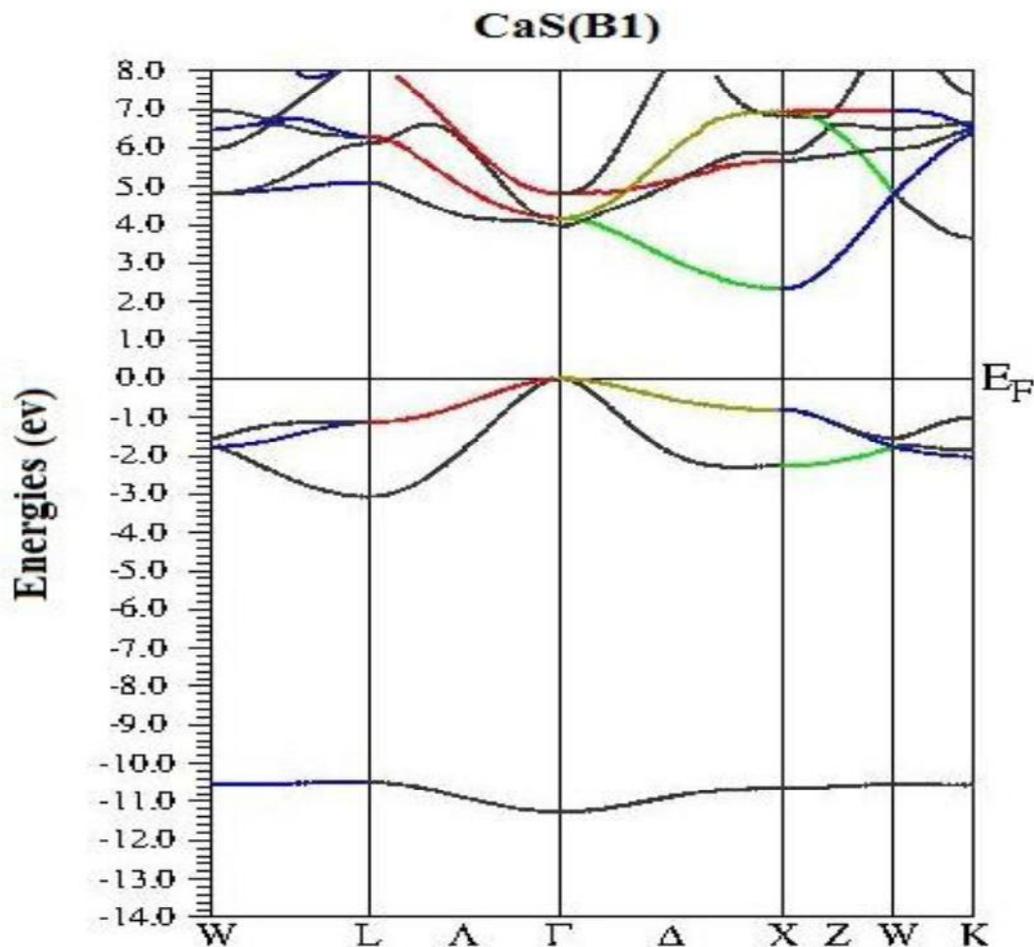


Figure.III.6. Structure des bandes de CaS.

A partir de la figure de structure des bandes de composé binaire CaS au-dessus nous remarquons qu'il y a trois bandes ; une bande de valence et une bande de conduction séparée avec une bande interdite indirect (Γ -x) E_g ($E_g = 2,39$ ev) les résultats sont donne dans le tableau (III .2) et sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

Composée	Gap d'énergie	Notre travail (ev)	Autre travail
CaS (B1)	(Γ -X)	2.39	2.4 ^[6]
	(X-X)	3.18	3.2 ^[6]
	(Γ - Γ)	4.09	4.1 ^[6]

Tableau .III.2. Les valeurs des énergies de gap du CaS dans la phase B1.

III.6.2. Densité des états électroniques DOS et PDOS.

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [83].

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'états DOS (Density of States) ou partial PDOS (Partial Density of States), par exemple : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photoémission. La densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié c.-à-d. l'intégrale de la fonction du spectre sur la première zone de Brillouin, La densité d'états (DOS) pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$, définie comme suit [24] .

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(K)) \quad (\text{III.4})$$

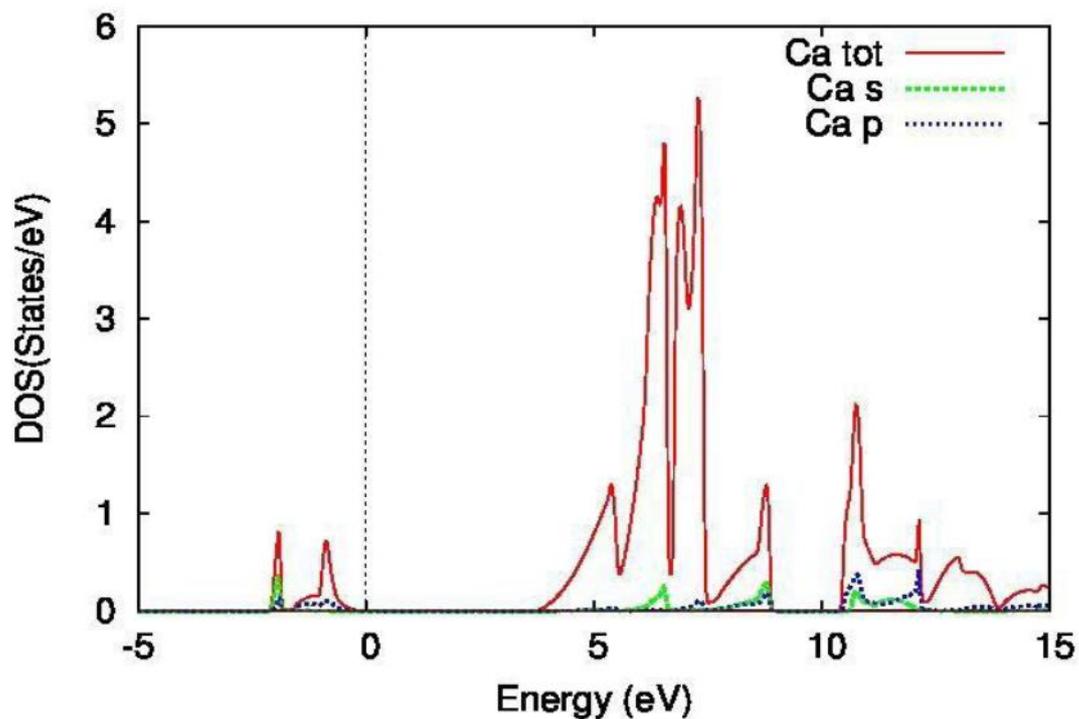


Figure.III.7. La densité d'états partielle de l'atome « Ca ».

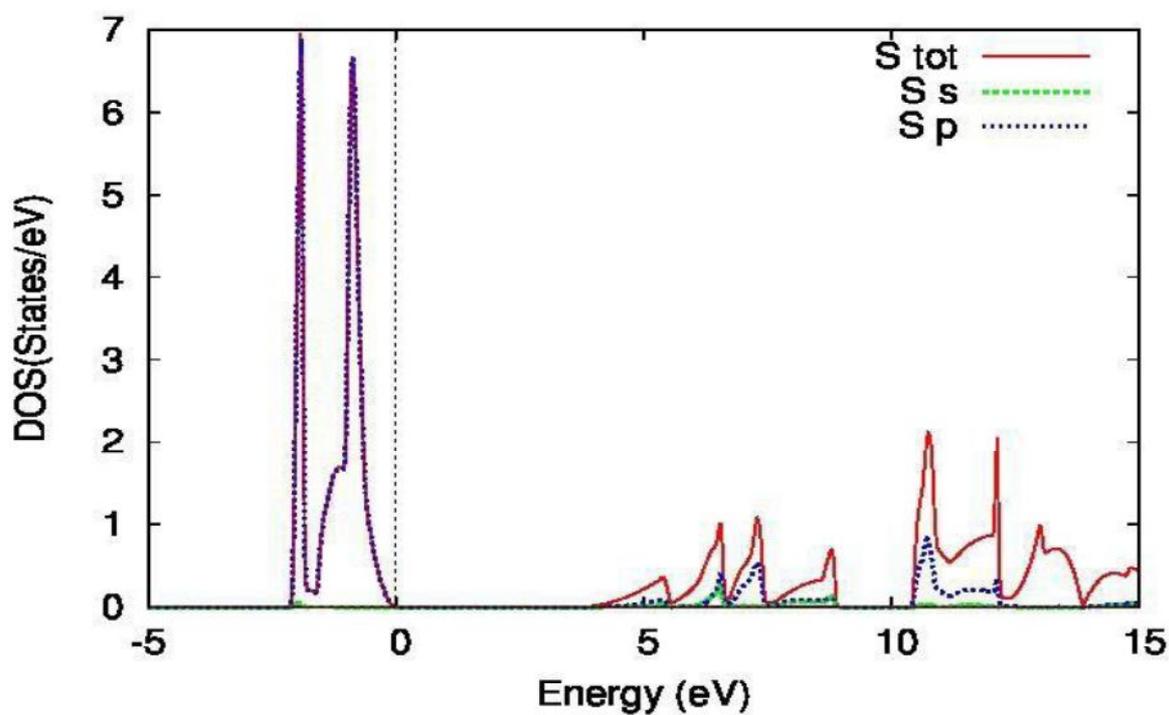


Figure.III.8. La densité d'états partielle de l'atome « S ».

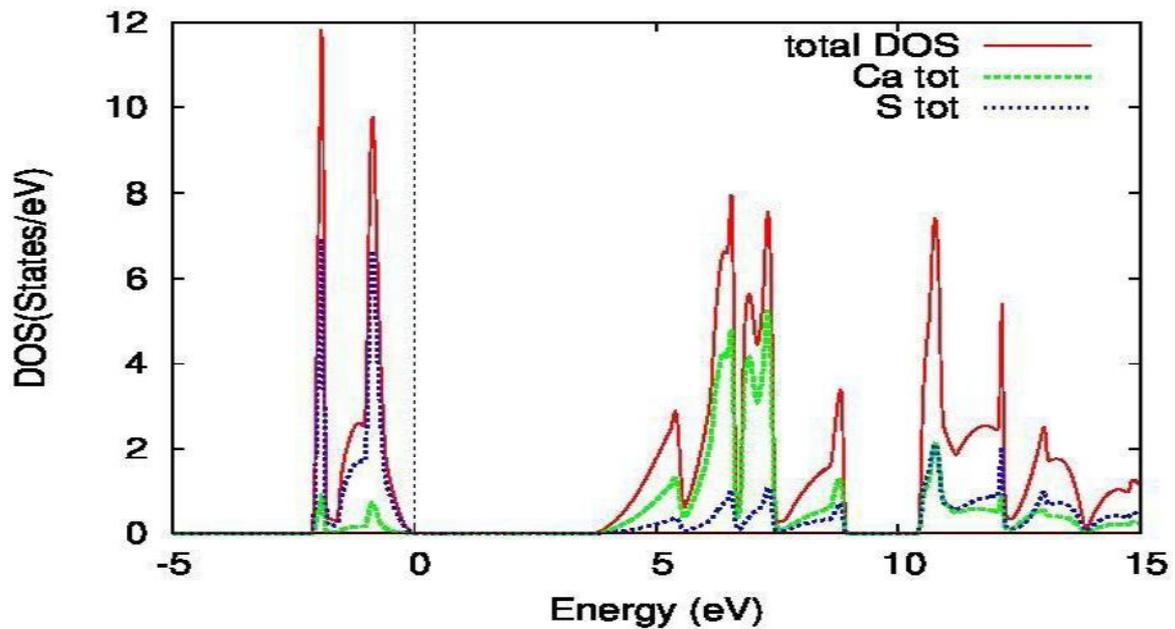


Figure.III.9. La densité d'état total de composé « CaS ».

La figure III.9 de la densité d'état du CaS montre qu'au-dessous du niveau de Fermi la première région, qui correspond entre -2.5 eV et E_F . Cette région est dominée principalement par la contribution des états S (3p). La deuxième région est localisée entre 4 et 8 eV, elle est composée des états Ca (4s). La dernière région qui est au-dessus de 10 eV, est constituée par les états Ca (4s et S 3p).

Conclusion

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques du sulfure de calcium CaS qui se cristallise dans une structure rock Salt (NaCl) B1, par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT.

L'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour notre composé rassemblent à ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

L'étude des propriétés électroniques, tel que la structure des bandes montre une présence d'un gap indirect (Γ -X) avec la valeur $E_g=2.39$ eV. Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) de CaS, et nous avons pu séparer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments.

Références

- [1] **Melle** Messar Fatiha. Mémoire de Magister « Etude des Propriétés Structurales et Electroniques du Composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$ ». Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (2010).
- [2] **S. Chelli**. Thèse de Doctorat « Etude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $\text{BaxSr}_{1-x}\text{S}$, $\text{BaxSr}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{BaxSr}_{1-x}\text{Te}$ », Université Badji Mokhtar, Annaba (2015).
- [3] **Shirley** Ekbundity, **Andrew** Chizmeshyayz, **Randall** La Violettez and **H George**, J, Phys: Condens. Matter 8 8251–8265 (1996).
- [4] **Pietro** Cortonay and **Pierre** Masriz, J. Phys.: Condens. Matter 10 8947–8955 (1998).
- [5] **Z.J.** Chen, **H.Y.** Xiao, **X.T.** Zu, Physica B 391 193–198 (2007).
- [6] **A. Shaukat**, **Y. Saeed**, **N. Ikram**, and **H. Akbarzadeh**, Eur. Phys. J. B 62, 439–446 (2008).
- [7] **Yun-Dong** Guo, **Ze-Jin** Yang, **Qing-He** Gao, **Zi-Jiang** Liu and **Wei** Dai, J. Phys.: Condens. Matter 20 115203 (7pp) (2008).
- [8] **M. Bayrakci**, **K. Colakoglu**, **E. Deligoz** and **Y. O. Ciftci**, Vol. 29, No. 2, 187–203 (2009).
- [9] **Anita** Singh, **Ekta** Sharma and **Umesh** Kumar Sakalle, Advanced Materials Research Vol. 1047 pp 51-59 (2014).
- [10] **E. Schrödinger**, Ann. Physik 84, 361 (1926)
- [11] **E. Schrödinger**, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [12] **K. J. CHANG** and **M.L. COHEN** Phys. Rev. B 30 4774 (1984).
- [13] **M. Born**, **J. R. Oppenheimer**, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [14] **C. G. Van de Walle** (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185, 118 (1993).
- [15] **M.A. Nicolet** and **S.S. Lau** “Formation and Characterization of Transition-Metal Silicides”, in VLSI Electronics, Microstructure Science. Vol 6 Academic Press, NY, (1983).
- [16] **A. J. COHEN** and **R. G. GORDON** Phys. Rev. B14, 4593 (1976).
- [17] **D. R. Hartree**, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [18] **J.C. Slater**. «The self-consistent field for molecules and solids». Mc Graw Hill. N.Y.(1974).
- [19] **V. Fock**, Z.Phys. 61, 126(1930); 62, 795(1930).
- [20] **S. Kasap**, **P. Capper** (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [21] **Z. Loizos**, **N. Spyrellis**, **G. Maurin**, **D. Pottier**, J. Electroanal. Chem. 269, 399 (1989).
- [22] **N. Muthukumarasamy**, **R. Balasundaraprabhu**, **S. Jayakumar**, **M. D. Kannan**, **Mater.** Chem. Phys. 102, 86 (2007).

-
- [23] W. Pauli, Relation between the closing in on electron-group and the structure
- [24] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [25] B.G. Levi. “GaN Laser diode Brightens HOOpes four a longlived, Short-waverlength Device”, Physics today, av.18 (20) (1996).
- [26] J. E. Jaff, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, Phys. Rev. B 62 ,1660 (2000).
- [27] A.R. Oganov, P.I. Dorogokupets, Phys. Rev. B 67 (2003) 224110 [20] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. ,140, A1133(1965).
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133, (1965).
- [29] P H Giaque « Travail de Diplôme Institut de Physique Expérimentale Université de Lausanne », (1992).
- [30] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [31] R.W. G. Wykoff, Crystal Structure, Wiley, New York, 88 (1963).
- [32] M. J. Mehl, R.E. Cohen, H. Krakauer, J. Gephys. Res. 93,8009 (1998).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave +local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität ,Vienna, Austria), 3-9501031-1-2(2001).
- [34] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [35] E. Engel, S. H. Vosko, phys Rev. B. 47,13164 (1993).
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange –correlation hole of amany –electrons sistem. phys. Rev. B, 54:16533- 16539, Dec (1996).
- [37] Z. Chafi. Thèse de Doctorat « Etude expérimentale et théorique de l'interaction métal – Oxyde de Cerium », Université Mentouri, Constantine (2009).
- [38] Petrica Gasca. Thèse de Doctorat « Zirconium-modélisation ab-initio de la diffusion des défauts, université Lille 1-Csiences Et Technologies, (2010).
- [39] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 3060-3083(1975).
- [40] T.L. Loucks, The Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [41] Im Tsidilkovski, Band structure of semi-conductors, 19, 35 (1982).
- [42] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1964).
- [43] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35(1964).
- [44] D. Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar Academic Publishers), (1994).
- [45] W. C. Herring, Phys. Rev. 57(12), p. 1169-1177 (1940).

-
- [46]F. Bassani, « Energy band structure in silicon crystals by the orthogonalized plane-wave method », Phys. Rev. 2, p. 263-264 (1957).
- [47]D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [48]D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [49]D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [50]S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [51]Dergap. Samiha, Thèse doctorat Contribution à l'étude Ab initio des propriétés structural, Magnétique et Electronique des Terres rares. Lourdes à base d'Azote. Univ Tlemcen.P82. (2013).
- [52]D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [53]Guendouz Mimoun, Etude ab initio des propriétés structurales électroniques et élastiques du compose AIP Univ, Tahar moulay Saida .P32. (2017).
- [54]E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [55]G.H.K.Madsen, P.Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L.Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134(2001).
- [56] Safi. Alïa. Mémoire du Master, « Etude du composé TiN par le premier principe ». Université de Tébessa. P40, (2016).
- [57] W.A.Harrison, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10, 1516 (1974).
- [58]M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, « in electronic structure and optical proprieties of semiconductors », Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [59]J. C. Phillips and L.Kleinman Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [60]Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [61]M. T.Yin and L. Marvin. Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981).
- [62]H. G. Grimmeiss, Semiconductors 33, 939 (1999).
- [63]D. R. Hamman, M.Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [64]D.Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [65]S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 1703 (1996).
- [66]C.Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [67]P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (24), 17953 (1994).
- [68]D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, Phys. Rev. 59, 208 (1929).
- [69]D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1981).
- [70]G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 28, 4199 (1982).

-
- [71] **Nicolas** RICHARD, Actinides et terres rares sous pression: Approche pseudopotentiel, CEA/DAM - Direction lie de France Département de Physique Théorique et Appliquée, Mai (2002).
- [72] **Mr.** Mellouki-Abdallah. Thèse de doctorat « Etude des propriétés électrique, optique et vibrationnelles des semiconducteurs », Université 8 Mai _ Guelma, (2015).
- [73] **N.** TROULLIER and **J.L.** MARTINS. Phys. Rev. B, 43(3) (1993).
- [74] **Hassina** LANGUEUR. Thèse de doctorat « Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV », Université Sétif I, (2014).
- [75] **Goedecker** and **J.** Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998).
- [76] **Oualdine** Allal. Mémoire du magister « Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO) », Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [77] **J. L.** Birman, Phys. Rev. vol. 115, pp. 1493–1505, Sep (1959).
- [78] **P.** Blaha, **K.** Schwarz, **G.K.H.** Madsen, **D.** Kvasnicka et **J.** Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [79] **H. J.** Monkhorst and **J. D.** Pack. Phys. Rev. B. 8, p5747 (1973).
- [80] **H.** Luo, **R.G.** Green, **K.** Ghandehari, **T.** Li, **A.L.** Ruoff, Phys. Rev. B 50 16232(1994).
- [81] **S.** Ekbundity, **A.** Chizmeshyayz, J. Phys. Condens. Matter 8 8251(1996).
- [82] **Z.** Charifi, **H.** Baaziz, **F.** El-Haj Hassan, and **N.** Bouarissa, J. Phys. Condens. Matter. 17, pp. 4083–4092 (2005).
- [83] **R.** Ahuja, **L.** Fast, **O.** Eriksson, **J. M.** Wills, and **B.** Johansson, J. Appl. Phys. 83, 8065 (1998).